



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
B 29 D 7/00

⑧7 EP 0 283 200 B1

⑩ DE 38 50 987 T 2

②1	Deutsches Aktenzeichen:	38 50 987.3
⑧6	Europäisches Aktenzeichen:	88 302 051.3
⑧6	Europäischer Anmeldetag:	9. 3. 88
⑧7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	21. 9. 88
⑧7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	10. 8. 94
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	15. 12. 94

DE 38 50 987 T 2

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
11.03.87 US 24503

⑦3 Patentinhaber:  
Exxon Chemical Patents Inc., Linden, N.J., US

⑦4 Vertreter:  
Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,  
Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem.ETH  
Dr.sc.techn., Pat.-Anwälte, 22607 Hamburg

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

⑦2 Erfinder:  
Sheth, Paresh Jaswantlal, Sugarland Texas 77478,  
US

⑤4 Aus warm geprägten Polyolefin/Füllstoff-Rohfolien hergestellte atmungsaktive Folien.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 38 50 987 T 2

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft atmungsaktive Polymerfolien - Polymerfolien, die durchlässig für Gas/Dampf und undurchlässig für Flüssigkeiten sind -, die aus in hohem Maße mit Füllstoff versehener Polyolefinfolie hergestellt sind.

### Verwandte Technik

Es ist bekannt, poröse Polyolefinfolien durch Recken einer mit Calciumcarbonat gefüllten Vorstufenfolie herzustellen. "Atmungsaktive" Folien, die gas/dampfdurchlässig sind und flüssigkeitsundurchlässig sind, sind in US-A-4 472 328, übertragen auf Mitsubishi Chemical Industries, Ltd., beschrieben worden. Das Mitsubishi-Patent beschreibt eine atmungsaktive Polyolefinfolie, die aus einer Polyolefin/Füllstoffzusammensetzung hergestellt ist, die 20 bis 80 Gew.% eines Füllstoffs wie eines oberflächenbehandelten Calciumcarbonats enthält. Es wurde gefunden, daß ein flüssiges oder wachsartiges Kohlenwasserstoffpolymerelastomer wie ein mit endständigen Hydroxygruppen versehenes flüssiges Polybutadien eine Vorstufenfolie erzeugt, die monoaxial oder biaxial gereckt werden kann, um eine Folie atmungsaktiv zu machen. Die von Mitsubishi beschriebene atmungsaktive Folie wird auch in dem GB-Patent Nr. 2 115 702, übertragen auf Kao Corporation, beschrieben. Das Kao-Patent beschreibt außerdem eine Wegwerfwindel, die mit einer atmungsaktiven Folie, wie in dem Mitsubishi-Patent offenbart, hergestellt worden ist. Die atmungsaktive Folie wird als Unterlage für die Windel verwendet, um Flüssigkeit zu enthalten.

US-A-4 350 655, übertragen auf Biax Fiber Film, beschreibt eine poröse Polyolefinfolie, die mindestens 50 Gew.% eines beschichteten anorganischen Füllstoffs enthält. Die Vorstufenfolie wird ohne die Zugabe eines Elastomers unter Verwendung eines anorganischen Füllstoffs aus nur Silicium oder Titan hergestellt, dessen Oberfläche mit einem Fettsäureester beschichtet ist. Die Vorstufenfolie wird dann zwischen horizontal geriffelten Walzen gewalzt. Kaltrecken der Vorstufenfolie bei einer Tem-

peratur unter 70°C erzeugt eine poröse Folie. Von einigen der resultierenden Folien wurde konstatiert, daß sie sowohl dampf- als auch flüssigkeitsdurchlässig seien, allerdings wurde von mindestens einer Folie (Beispiel 3) konstatiert, daß sie luftdurchlässig sei.

EP-A-232 060 mit früherem Prioritätsdatum, die unter Artikel 54(3) zu berücksichtigen ist, beschreibt die Herstellung einer gasdurchlässigen porösen Folie aus LLDPE, die durch Mischen des LLDPEs und eines Füllstoffs, Extrudieren einer Folie, Schmelzprägen und Recken der Folie hergestellt wird. Die Folie besitzt ein unebenes Muster auf der Oberfläche. Das Muster wird durch eine Prägewalze hergestellt und kann vor und/oder nach dem Recken der Folie aufgebracht werden. Das Muster kann z. B. eine Satinausrüstung oder in Form von Linien sein. US-A-4 921 653, das zu den obigen äquivalent ist, definiert das unebene Muster als Erhebungen und Täler aufweisend, wobei die Tiefe zwischen diesen 2 µm bis 3 mm beträgt. EP-A-232 060 offenbart keine andere spezifische Beschaffenheit des LLDPEs als den Schmelzindex.

Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung einer atmungsaktiven Folie, bei dem

- ein lineares Polyethylencopolymer mit niedriger Dichte (LLDPE-Copolymer), das durch Polymerisieren von Ethylen mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-α-Olefin hergestellt worden ist, mit einem Füllstoff gemischt wird,
- eine Vorstufenfolie aus der Copolymer/Füllstoff-Mischung extrudiert wird,
- die Folie schmelzgeprägt wird, um sie mit einem Muster aus Flächen mit verschiedenen Foliendicken zu versehen, und
- die Folie gereckt wird, um den Flächen mit verringerter Dicke im Vergleich zu den Flächen mit größerer Dicke eine größere Dampfdurchlässigkeit zu verleihen.

Die Folie kann durch Schlauchextrusion hergestellt und danach geprägt werden. Vorzugsweise wird eine Vorstufenfolie durch Flachfolienextrusion hergestellt und geprägt, bevor sie gereckt wird.

Die Erfindung schließt eine atmungsaktive Folie ein, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlich ist und gekennzeichnet ist durch ein Muster aus Flächen von unterschiedlichen Foliendicken mit größerer Dampfdurchlässigkeit in den Flächen mit verringerter Dicke im Vergleich zu Flächen mit größerer Dicke und einer gesamten Wasserdampfdurchtrittsgeschwindigkeit von mehr als 5 800 g/m<sup>2</sup>/Tag.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten  
Ausführungsformen der Erfindung

Folienbildende Zusammensetzungen

Lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), wie es in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird durch Copolymerisieren von Ethylen mit einem C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Olefin hergestellt. Im allgemeinen schließen die bevorzugten  $\alpha$ -Olefine solche ausgewählt aus der Gruppe ein, die Buten-1, Penten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1, Hepten-1 und Octen umfaßt. Die Comonomere sind in Mengen bis zu 20 Gew.%, normalerweise zwischen 3 und 14 Gew.% vorhanden. Die Polymerisation wird bei niedrigem Druck unter Verwendung eines Chromkatalysators oder Zieglerkatalysators durchgeführt und kann in der Gasphase durchgeführt werden. Das nach solchen Verfahren hergestellte LLDPE hat eine Dichte zwischen 0,900 und 0,935 g/cm<sup>3</sup> und einen Schmelzindex (MI) zwischen 0,1 und 5,0 g pro 10 Minuten. Herstellungsverfahren zur Produktion von LLDPE sind bekannt, wie die in US-A-4 076 698 und US-A-4 205 021 offenbaren. LLDPE ist als die Polyolefinkomponente aufgrund seiner hohen Zerreißfestigkeit, Leichtigkeit der Aufbereiten (Compoundierens) und niedriger Kosten zur erfindungsgemäßen Verwendung bevorzugt.

Erfindungsgemäß brauchbare Füllstoffe können ein beliebiges anorganisches oder organisches Material mit einer niedrigen Affinität zu der Polyolefinkomponente und einer signifikant niedrigeren Elastizität als die Polyolefinkomponente sein. Vorzugsweise sollte der Füllstoff ein starres Material mit einer ungleichmäßigen hydrophoben Oberfläche oder ein Material sein, das behandelt ist, um seine Oberfläche hydrophob zu machen. Die

bevorzugte mittlere Durchschnittsteilchengröße des Füllstoffs liegt zwischen etwa 3 und 5  $\mu\text{m}$  für Folien mit einer Dicke zwischen 102 und 152  $\mu\text{m}$  (4 bis 6 mil) vor dem Recken. Beispiele für die anorganischen Füllstoffe schließen Calciumcarbonat, Talk, Kaolin, Siliciumdioxid, Kieselerde, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Magnesiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid, Glimmer, Glaspulver, Zeolith, Siliciumdioxid-Ton, etc. ein. Calciumcarbonat ist wegen der geringen Kosten, der Weißheit, der Inertheit und Erhältlichkeit besonders bevorzugt. Die anorganischen Füllstoffe wie Calciumcarbonat sind vorzugsweise oberflächenbehandelt, so daß sie hydrophob sind, damit der Füllstoff Wasser abstoßen kann, um die Agglomerierung des Füllstoffs zu verhindern. Die Oberflächenbeschichtung soll auch das Binden des Füllstoffs an das Polymer verbessern, während der Füllstoff aus dem Polyolefin unter mechanischer Beanspruchung herausgezogen werden kann. Eine bevorzugte Beschichtung ist Calciumstearat, das von der FDA für Lebensmittel zugelassen sowie leicht erhältlich ist. Organische Füllstoffe wie Holzmehl, Pulpepulver und andere Pulver von Cellulosetyp können verwendet werden. Polymerpulver wie Teflon®-Pulver und Kevlar®-Pulver können auch verwendet werden.

Die Menge an zu dem Polyolefin gegebenem Füllstoff hängt von den gewünschten Eigenschaften der atmungsaktiven Folie einschließlich Zerreißfestigkeit, Wasserdampfdurchtrittsgeschwindigkeit und Verstreckbarkeit ab. Es wird allerdings angenommen, daß eine atmungsaktive Folie wie hier gelehrt nicht mit einer Füllstoffmenge von weniger als etwa 15 Volumenprozent der Polyolefin/Füllstoff-Zusammensetzung hergestellt werden kann (z. B. LLDPE/ $\text{CaCO}_3$  mit weniger als etwa 38 Gew.%  $\text{CaCO}_3$ ). Die minimale Füllstoffmenge wird gebraucht, um die Verbindungen zwischen den Hohlräumen innerhalb der Folie sicherzustellen, die an den Stellen des Füllstoffs insbesondere durch die Verfahrensweise des Reckens, die nachfolgend mit der Vorstufenfolie durchgeführt wird, erzeugt werden. Außerdem wird angenommen, daß brauchbare Folien nicht mit einer Füllstoffmenge von über etwa 35 Volumen-

prozent der Polyolefin/Füllstoff-Zusammensetzung hergestellt werden können (z. B. LLDPE/CaCO<sub>3</sub> mit mehr als etwa 65 Gew.-% CaCO<sub>3</sub>). Größere Mengen an Füllstoff können Probleme beim Compoundieren und bedeutsame Verluste der Festigkeit der am Ende vorhandenen atmungsaktiven Folie verursachen.

Erfindungsgemäß brauchbare Polyolefin/Füllstoff-Zusammensetzungen können auf mehrere verschiedene Arten compoundiert werden. Die Komponenten können in innigen Kontakt gebracht werden, indem beispielsweise diese Materialien trocken gemischt und dann die Gesamtmischung durch einen Compoundierextruder geschickt wird. Alternativ können die Polyolefin- und die Füllstoffkomponenten direkt in eine Mischvorrichtung wie einen Compoundierextruder, einen kontinuierlichen Mischer mit hoher Scherung, eine Zweiwalzenmühle oder einen Innenmischer wie einen Banbury-Mischer eingespeist werden. Insgesamt ist die Aufgabe, eine gleichförmige Verteilung des Füllstoffs in dem Polymer ohne Agglomerierung zu erhalten, und dies wird leicht erreicht, indem ausreichend Scherung und Wärme angewendet wird, um die Polyolefinkomponente zum Schmelzen zu bringen. Allerdings sollten Zeit und Temperatur des Mischens gesteuert werden, wie normalerweise getan wird, um einen Abbau des Molekulargewichts zu vermeiden. Das Compoundieren von LLDPE und mit Calciumstearat oberflächenbehandeltem Calciumcarbonat ist durch Vakuumtrocknen der Mischung in dem Extruder verbessert worden.

Die Zerreißfestigkeit und Weichheit einer Folie, die aus der Polyolefin/Füllstoffzusammensetzung hergestellt worden ist, kann durch Zugabe kleiner Mengen an olefinischem Elastomer gebessert werden.

#### Folienextrusion und Schmelzprägen

Die folienbildende Zusammensetzung kann durch konventionelle Schlauchextrusion (Folienblasverfahren, Blown bubble process) oder Flachfolienextrusion zu einer Vorstufenfolie verarbeitet werden. Die Folienerzeugung durch Flachfolienextrusion ist bevorzugt, da die Flachfolie (gegossene Folie) sofort wie unten beschrieben schmelzgeprägt werden kann.

In dem Flachfolienextrusionsverfahren wird das geschmolzene Harz aus einer langgestreckten Düse in Form einer Bahn extrudiert. Die Bahn wird über mindestens eine gemusterte Prägwalze gezogen, um die Folie mit einem eingepprägten Muster aus weiter unten diskutierten Gründen zu kühlen und zu verfestigen. Die Vorstufenfolie wird vorzugsweise auf eine Dicke von 102 bis 152  $\mu\text{m}$  (4 bis 6 mil) hergestellt, die weiteres Strecken wie unten beschrieben gestattet. Die Extrusionstemperaturen, Düsentemperaturen und Prägwalzentemperaturen hängen von der verwendeten Zusammensetzung ab, liegen aber im allgemeinen für erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die durch Flachfolienextrusion hergestellt worden sind, in den folgenden Bereichen:

Schmelztemperatur	177 - 232°C	350 - 450°F
Düsentemperatur	177 - 232°C	350 - 450°F
Prägwalzentemperatur	21 - 54°C	70 - 130°F

Die Folienbildung durch Schlauchextrusion erzeugt ausgeglichene Folien mit erhöhter Folienfestigkeit sowohl in Maschinenrichtung als auch in Querrichtung. In dem Verfahren zur Herstellung schlauchgeblasener Folien wird die folienbildende Zusammensetzung zuerst geschmolzen und dann durch eine Ringdüse extrudiert. Die Düse sollte vorzugsweise einen Düsenspalt aufweisen, der zum Extrudieren von LLDPE-Harz geeignet ist und normalerweise größer als etwa 0,5 mm und vorzugsweise größer als etwa 0,75 mm ist. Die folienbildende Zusammensetzung wird bei einer Schmelztemperatur von etwa 150 bis 300°C, vorzugsweise zwischen 190 und 240°C extrudiert. Die geschmolzene Zusammensetzung wird vorzugsweise in einer aufwärts vertikalen Richtung in Form von entweder einer Blase oder einem Schlauch extrudiert, obwohl sie auch entweder abwärts oder horizontal extrudiert werden kann. Das schlauchförmige Extrudat wird auf die gewünschten Abmessungen expandiert und dann durch eine von mehreren konventionellen Techniken abgekühlt, die im Stand der Technik wohlbekannt sind, z. B. Druckluft, Blasdorn und Abschrecken mit Wasser. Die Schlauchfolie oder Blase wird dann flach gemacht, indem die

Folie durch einen Gleitrahmen und ein Paar Quetschwalzen geleitet wird. Die Quetschwalzen werden angetrieben, wodurch für eine Einrichtung zum Wegziehen der Schlauchfolie oder Blase von der Ringdüse gesorgt ist.

Ein positiver Druck eines Gases wie Luft oder Stickstoff wird im Inneren der Schlauchblase aufrechterhalten. Wie aus der Betriebsweise von konventionellen Blasfolienverfahren bekannt ist, wird die Anwesenheit des Gases reguliert, um dem Folien-schlauch oder der Folienblase eine gewünschte Orientierung der Abmessungen zu verleihen. Der Expansionsgrad der Schlauchblase kann als Verhältnis des Umkreises der expandierten Blase zu dem Umfang des Düsenrings gemessen werden. Dieses Verhältnis liegt im allgemeinen im Bereich von 1:1 bis 6:1 und für eine Vorstufe einer atmungsaktiven Folie vorzugsweise von 2:1 bis 4:1.

Die Prägung wird typischerweise auf der Oberfläche von Polyolefinfolien verwendet, um den Glanz zu verringern. Die Prägung kann auf der Oberfläche der Vorstufenfolie zum Zeitpunkt der Folienherstellung für die Flachfolienextrusion oder zu einem späteren Zeitpunkt für Flachfolienextrusion oder Schlauchextrusion nach im Stand der Technik wohlbekannte Verfahren erfolgen. Bei der vorliegenden Erfindung verleiht die Prägung der Vorstufenfolie ein Muster aus verschiedenen Foliendicken und kann mit einem beliebigen Mikro/Makromuster durchgeführt werden, z. B. kreuzgerippt, Punkte, Linien, Kreise, Rauten, Sechsecke, etc. Das Muster kann entweder in Reihen und/oder nicht in Reihen angeordnet sein, und die Walzen können mit Anordnungen entweder in Form von Erhebungen (pin-up) und/oder in Form von Vertiefungen (pin-down) graviert sein.

#### Recken und Wärmeeinstellung

Die Endherstellung einer atmungsaktiven Folie wird durch Recken der Vorstufenfolie unter Bildung von miteinander verbundenen Hohlräumen erreicht. Das Recken oder die "Orientierung" der Folie kann monoaxial in Maschinenrichtung (MD) oder in Querrichtung (TD) oder in beiden Richtungen (biaxial) entweder gleichzeitig oder aufeinanderfolgend unter Verwendung von kon-



ventionellen Gerätschaften und Verfahren nach dem Abkühlen der Vorstufenfolie durchgeführt werden.

Gebblasene Folien werden vorzugsweise in Maschinenrichtung oder in beide Richtungen gereckt, während Flachfolien vorzugsweise in Querrichtung gereckt werden. Zur Orientierung in MD wird die Vorstufenfolie um zwei Walzen herum, die mit verschiedenen Oberflächengeschwindigkeiten angetrieben werden, und schließlich zu einer Aufnahmewalze geführt. Die zweite angetriebene Walze, die am nächsten an der Aufnahmewalze ist, wird schneller angetrieben als die erste angetriebene Walze. Als Folge davon wird die Folie zwischen den angetriebenen Walzen gereckt.

Die Folienorientierung kann auch in einer Spannvorrichtung mit oder ohne Orientierung in MD durchgeführt werden, um der Folie Orientierung in TD zu verleihen. Die Folie wird zur Verarbeitung durch die Spannvorrichtung an den Kanten gehalten.

Das Strecken der schmelzgeprägten Vorstufenfolien mit einer Spannvorrichtung bei einer Foliengeschwindigkeit von etwa 60 Metern pro Minute erzeugte atmungsaktive Folien mit der gewünschten Wasserdampfdurchlässigkeit. Die resultierenden Folien wiesen in den Flächen mit verringerter Dicke im Vergleich zu den Flächen mit größerer Dicke eine größere Durchlässigkeit auf.

Obwohl noch nicht gründlich untersucht, wird angenommen, daß die Steuerung der mechanischen Spannung (Beanspruchung) der Folie während des Reckens wichtig für die Steuerung der Durchlässigkeit ist. Zum Recken in Querrichtung wird die mechanische Spannung für ein gegebenes Reckverhältnis durch Einstellung der Foliengeschwindigkeit und der Reckstrecke gesteuert. Die Reckstrecke wird zwischen dem Punkt, an dem die Folie beginnt, an Breite zuzunehmen, bis zu dem dichtesten Punkt, an dem die Folie voll gereckt ist, gemessen. Zum Recken in der Maschinenrichtung wird die mechanische Spannung für ein gegebenes Reckverhältnis durch Steuerung der Foliengeschwindigkeit und des Spalts zwischen der ersten und der zweiten angetriebenen Walze gesteuert.

Ein Bereich von Reckverhältnissen von 1:2 bis 1:5 hat sich für das Recken in MD als befriedigend erwiesen, wobei ein Reck-

verhältnis von 1:4 bevorzugt ist. Ein Bereich von Reckverhältnissen von 1:2 bis 1:5 hat sich für das Recken in TD als befriedigend erwiesen, wobei ein Reckverhältnis von 1:4 bevorzugt ist.

Es wurde gefunden, daß die Wasserdampfdurchlässigkeit der geprägten Folie nach dem Recken, gemessen durch die am Ende vorhandene WVTR (water vapor transmission rate, Wasserdampfdurchtrittsgeschwindigkeit), auf inverse Weise mit der Recktemperatur verknüpft war. Recken bei einer Temperatur von etwa 45°C ergab eine Folie mit einer etwas höheren WVTR als Recken bei einer Temperatur von etwa 60°C.

Die gereckte Folie kann bei Temperaturen über der Recktemperatur thermofixiert werden, um die Folie für eine beliebige nachfolgende Verarbeitung zu stabilisieren. Die Folie kann bei einer beliebigen Temperatur über der Recktemperatur und unter der Erweichungstemperatur thermofixiert werden, um die Stabilität zu erhöhen. Allerdings verursachen höhere Temperaturen Steifheit und eine leichte Verringerung der WVTR. Thermofixieren bei etwa 80°C ergab eine weichere Folie mit wesentlich höherer WVTR im Vergleich zu Thermofixieren bei etwa 95°C.

Es ist bevorzugt, daß die Zugspannung auf der Folie während des Thermofixierens und Abkühlens aufrechterhalten wird, um das Zurückschrumpfen zu minimieren. Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur (d. h. Raumtemperatur) oder nahe Umgebungstemperatur kann die Haltekraft entspannt werden. Die Folie kann möglicherweise in Querrichtung etwas kontrahieren (zurückschnellen), behält aber einen wesentlichen Teil ihrer gereckten Abmessung.

Das Thermofixieren kann durch Halten der Folie unter Zugspannung in dem gereckten Zustand für 1 bis 2 Minuten bei der Thermofixiertemperatur bewirkt werden. Vorzugsweise wird das Thermofixieren und Abkühlen durchgeführt, während man die Folie geringfügig kontrahieren läßt, aber noch unter Belastung. Das kontrollierte Schrumpfen von 5 bis 30 %, vorzugsweise zwischen 15 und 25 % der maximalen gereckten Breite hat besonders gute Ergebnisse bei der Eliminierung von Schrumpf während der Lagerung ergeben.

### Beispiele

Die folgenden Beispiele, die erfindungsgemäß hergestellte schmelzgeprägte atmungsaktive Folien illustrieren, sollen die Erfindung nicht auf die speziellen Zusammensetzungen beschränken. Weitere Verbindungen wie Elastomere, Stabilisierungsmittel gegen Wärme oder ultraviolette Strahlen, Pigmente, Antistatizmittel, etc. können in konventioneller Weise zu den Zusammensetzungen gegeben werden. Variationen in der Zusammensetzung und den Herstellungstechniken sind Fachleuten bei der Herstellung von Polyolefinfolien leicht offensichtlich und liegen innerhalb des Bereichs dieser Erfindung. In den folgenden Beispiele wurden die Wasserdampfdurchtrittsgeschwindigkeiten (WVTR) gemäß ASTM F372-73 unter Verwendung eines Permatran®-W1-Analysengeräts, hergestellt von Modern Controls International Inc., gemessen.

#### Vergleichsbeispiel 1

Ein lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, das aus einem Copolymer aus Ethylen und Hexen-1 bestand, wurde mit dem gleichen Gewicht eines oberflächenbehandelten Calciumcarbonats kom-poundiert. Das Calciumcarbonat wurde mit Calciumstearat oberflä-chenbehandelt, um die Oberfläche der Teilchen hydrophob zu ma-chen. Die resultierende Formulierung wurde zu einer Vorstufenfo-lie mit einer Dicke von annähernd 102 bis 152  $\mu\text{m}$  (4 bis 6 mil) flachfolienextrudiert.

Die resultierende Vorstufenfolie wurde abgekühlt und dann in Querrichtung mit einem Reckverhältnis von 4 zu 1 und einer Fo-liengeschwindigkeit von etwa 60 Metern pro Minute einer Spann-beanspruchung unterworfen. Das Recken wurde in einem Spannrahmen durchgeführt, wobei nur die Endzone des Spannrahmens erwärmt wurde. Die Temperatur der Folie in der Endzone wurde auf etwa 93°C gehalten. Als Ergebnis der Konvektion innerhalb des Spann-rahmens fand das Recken der Folie bei annähernd 60°C statt. Die Folie wurde weiß und atmungsaktiv, als sie gereckt war, und be-hielt diese Eigenschaften nach der Thermofixierungsbehandlung. Die am Ende vorhandene atmungsaktive Folie hatte eine Wasser-

dampfdurchtrittsgeschwindigkeit von bis zu 5 800 g pro m<sup>2</sup> pro Tag bei 38°C.

#### Beispiel 2

Die LLDPE/Calciumcarbonat-Zusammensetzung aus Beispiel 1 wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 flachfolienextrudiert. Die Vorstufenfolie wurde zwischen einer Glattwalze und einer Prägewalze mit einem Rautenmuster hindurchgeführt. Die resultierende Folie hatte eine Dicke von annähernd 102 bis 152 µm (4 bis 6 mil) und ein Rautenmuster auf einer Seite. Die Folie wurde weißer, als sie bei der Temperatur und den Bedingungen, die für Beispiel 1 angegebenen wurden, gereckt wurde. Das Thermofixieren wurde wie für Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Diese Folie hatte einen WVTR-Wert von 8 100 g pro m<sup>2</sup> pro Tag. Das Recken verursachte eine größere Durchlässigkeit an den dünnen Teilen der Folie, die von der Prägewalze erzeugt worden waren, im Vergleich zu der dicken Fläche, die eine größere Festigkeit behielt. Die Endfolie hatte eine leichter drapierbare und weichere Folienstruktur und eine höhere Zerreißfestigkeit als die Folie aus Beispiel 1.

#### Beispiel 3

Die LLDPE/Füllstoff-Zusammensetzung aus Beispiel 1 wurde unter den gleichen Bedingungen wie Beispiel 2 extrudiert und schmelzgeprägt. Die Vorstufenfolie wurde dann mit der Spannvorrichtung aus Beispiel 2 gereckt. Die Temperatur der Folie in der Thermofixierzone wurde auf etwa 78°C gehalten und das Recken fand bei einer Temperatur von etwa 35°C statt. Die Endfolie hatte einen WVTR-Wert von 10 300 g pro m<sup>2</sup> pro Tag.

#### Beispiel 4

Eine atmungsaktive Folie wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 3 hergestellt, außer daß die Recktemperatur auf 70°C eingestellt wurde. Die Endfolie hatte einen WVTR-Wert von 10 000 g pro m<sup>2</sup> pro Tag.

### Beispiel 5

Eine atmungsaktive Folie wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 3 hergestellt, außer daß die Recktemperatur auf 93°C eingestellt wurde. Die Endfolie hatte einen WVTR-Wert von 9 900 g pro m<sup>2</sup> pro Tag.

Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Variablen in den Beispielen 1 bis 5 wieder:

Beispiel	Recktemperatur, °C	Thermofixiertemperatur, °C	WVTR g/m <sup>2</sup> /Tag
1 (Vergleich)	60	93	5 800
2	60	93	8 100
3	35	78	10 300
4	70	78	10 000
5	93	78	9 900

### Anwendungen

Die erfindungsgemäßen atmungsaktiven Folien können derzeit erhältliche atmungsaktive Folien in solchen Anwendungsgebieten wie Windelaußenfolien und leichtgewichtigen Camping- und Freiluftsportausrüstungen ersetzen. Von atmungsaktiven Folien wird erwartet, daß sie eine weite Vielfalt von Einsatzgebieten in den Gebieten medizinisches und chirurgisches Zubehör, Kleidung und Haushaltseinrichtungen, Bändern und Verpackungen und Filtriermembranen haben. Beispielsweise können atmungsaktive Folien verwendet werden, um poröse Folien zu ersetzen, beispielsweise bei Brandwundenauflagen, sterilen Verpackungen, Regenmänteln, Schuhauskleidungen, beschlagfreier Verpackungsfolie, Bakterienfiltern, Wasserreinigungsfiltren und zur Windisolierung von Häusern und Gebäuden.

EP 88302051.3  
(0 283 200)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer atmungsaktiven Folie, bei dem  
ein lineares Polyethylencopolymer mit niedriger Dichte (LLDPE-Copolymer), das durch Polymerisieren von Ethylen mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Olefin hergestellt worden ist, mit einem Füllstoff gemischt wird,  
eine Vorstufenfolie aus der Copolymer/Füllstoff-Mischung extrudiert wird,  
die Folie schmelzgeprägt wird, um sie mit einem Muster aus Flächen mit verschiedenen Foliendicken zu versehen, und  
die Folie gereckt wird, um den Flächen mit verringerter Dicke im Vergleich zu den Flächen mit größerer Dicke eine größere Dampfdurchlässigkeit zu verleihen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Füllstoff mit Calciumstearat behandeltes Calciumcarbonat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei dem die Copolymer/Füllstoff-Mischung 15 bis 35 Vol.% Füllstoff enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das  $\alpha$ -Olefin ausgewählt ist aus Buten-1, Penten-1, 4-Methylpenten-1, Hepten-1 und Octen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das  $\alpha$ -Olefin 1-Hexen ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das  $\alpha$ -Olefin in einer Menge von 3 bis 14 Gew.% vorhanden ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das LLDPE-Copolymer eine Dichte von 0,900 bis 0,935 g/cm<sup>3</sup> aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die nicht gereckte Folie eine Dicke von 102 bis 152 µm (4 bis 6 mil) aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Folie durch Schlauchextrusion hergestellt und danach geprägt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem eine Vorstufenfolie durch Flachfolienextrusion hergestellt und danach geprägt wird, bevor sie gereckt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die Vorstufenfolie mit einer Schmelz- und/oder Düsentemperatur von 177 bis 232°C (350 bis 450°F) extrudiert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder Anspruch 11, das die Stufe umfaßt, in der die gereckte Folie bei einer Temperatur über der Recktemperatur und unter der Erweichungstemperatur der gereckten Folie thermofixiert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die gereckte Folie bei einer Temperatur von 60 bis 95°C thermofixiert wird.
14. Atmungsaktive Folie, die nach dem Verfahren aus Anspruch 1 erhältlich ist, gekennzeichnet durch ein Muster aus Flächen von unterschiedlichen Foliendicken mit größerer Dampfdurchlässigkeit in den Flächen mit verringerter Dicke im Vergleich zu Flächen mit größerer Dicke und einer gesamten Wasserdampfdurchtrittsgeschwindigkeit von mehr als 5 800 g/m<sup>2</sup>/Tag.

15. Atmungsaktive Folie nach Anspruch 14, bei der das Muster aus Flächen die Form von Kreisen oder Sechsecken hat.
16. Atmungsaktive Folie nach Anspruch 14, bei der das Muster aus Flächen die Form von Rauten hat.